

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



FZ

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/50	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/21423 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Juli 1996 (18.07.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/05140 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. December 1995 (27.12.95) (30) Prioritätsdaten: 195 00 799.9 13. Januar 1995 (13.01.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FÖRSTER, Thomas [DE/DE]; Adalbert-Stifter-Strasse 15, D-40699 Erkrath (DE). CLAAS, Marcus [DE/DE]; Schützenstrasse 70 B, D-40723 Hilden (DE). HENSEN, Hermann [DE/DE]; Rathmacherweg 13, D-42781 Haan (DE). KAHRE, Jörg [DE/DE]; Grazer Strasse 48, D-40781 Haan (DE). SEIPEL, Werner [DE/DE]; Hofstrasse 29, D-40723 Hilden (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: ELECTROLYTIC SALT-FREE AQUEOUS TENSIDE FORMULATIONS (54) Bezeichnung: ELEKTROLYTSALZFREIE WÄSSRIGE TENSIDFORMULIERUNGEN (57) Abstract <p>The proposal is for novel electrolytic salt-free tenside formulations containing (a) sugar tensides, (b) fatty alcohol ether sulphates and (c) polyol esters. The formulations are of low viscosity when highly concentrated but highly viscous when diluted.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es werden neue elektrolytsalzfreie wässrige Tensidformulierungen vorgeschlagen, enthaltend (a) Zuckertenside, (b) Fettalkoholether-sulfate und (c) Polyolester. Die Formulierungen sind hochkonzentriert niedrigviskos, in Verdünnung jedoch hochviskos.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Letland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Elektrolytsalzfreie wäßrige Tensidformulierungen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft elektrolytsalzfreie Tensidformulierungen mit einem Gehalt an Zuckertensiden, Fettalkoholethersulfaten und Polyolestern, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung von Polyolestern als Viskositätsregulatoren.

Stand der Technik

Die Herstellung einer Vielzahl von oberflächenaktiven Produkten wie beispielsweise Reinigungsmitteln, aber insbesondere auch Haarshampoos oder Duschbädern ist in der Regel mit zwei sehr unterschiedlichen Anforderungen an die Viskosität verbunden:

1. Die Tensidrohstoffe werden üblicherweise als hochkonzentrierte wäßrige Pasten eingesetzt, die leicht zu handhaben und daher möglichst niedrigviskos sein sollten.

2. Beim Verdünnen mit Wasser entstehen aus den Konzentraten die fertigen Tensidformulierungen, die nun ihrerseits wieder eine deutlich höhere Viskosität aufweisen müssen.

Für die Herstellung von hautverträglichen Mitteln zur Pflege und Reinigung von Haut und Haaren haben sich in der Vergangenheit Zuckertenside - wie beispielsweise Alkyloligoglucoside oder Fettsäure-N-alkylglucamide - und Fettalkoholethersulfate alleine oder in Kombination als besonders geeignet erwiesen. Dementsprechend umfangreich ist der Stand der Technik, der auf diese Tenside oder Tensidmischungen mit Hinblick auf ihren Einsatz im Gebiet der Kosmetik Bezug nimmt.

So sind Mischungen von langektigen Alkyloligoglucosiden und Kokosfettalkohol+3EO-ethersulfat-Salzen bereits aus der Europäischen Patentschrift EP-B 0070074 (Procter & Gamble) bekannt. In der Internationalen Patentanmeldung WO 91/04313 (Henkel Corp.) wird vorgeschlagen, die Viskosität von wäßrigen Aniontensidlösungen durch den Zusatz von Elektrolytsalzen und Alkyloligoglucosiden herabzusetzen. Gemäß den Lehren der beiden Europäischen Patentanmeldungen EP-A 0490041 (Hüls) und EP-A 0453238 (Unilever) eignen sich Abmischungen von Alkyloligoglucosiden und Fettalkoholethersulfaten zur Herstellung von Haarshampoos und Badegelen. Gemäß der Lehre der Internationalen Patentanmeldung WO 93/00417 (Henkel) lassen sich wäßrige Tensidmischungen auf Basis von Alkyloligoglucosiden und Fettalkoholethersulfaten durch den Zusatz von Elektrolytsalzen und nichtionischen Polymeren verdicken. In der DE-A 4121612 (Henkel) werden verdünnte wäßrige Aniontensidformulierungen beschrieben, die durch geringe Zusätze einer ternären Kombination von Alkyloligoglucosiden, Elektro-

lytsalzen und Polyoletherestern verdickt wird n. Schließlich sind aus der DE-A 4139935 (Kao) flüssige Körperreinigungsmittel bekannt, die Alkylpolyglucoside, Ölkörper wie beispielsweise Monoglyceride und anionische Tenside wie beispielsweise Ethersulfate enthalten können.

Es entspricht der Alltagserfahrung, daß die Viskosität einer wäßrigen Lösung mit dem Gehalt an gelösten Stoffen in der Regel ansteigt. Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Formulierungen zur Verfügung zu stellen, die ein gerade entgegengesetztes Viskositäts- und Verdünnungsverhalten zeigen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind elektrolytsalzfreie wäßrige Tensidformulierungen, enthaltend

- (a) Zuckertenside,
- (b) Fettalkoholethersulfate und
- (c) Polyolester.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß konzentrierte wäßrige Systeme von Zuckertensiden, wie beispielsweise Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und/oder Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, und Fettalkoholethersulfate, durch den Zusatz von Polyolestern verflüssigt werden. Verdünnt man die Formulierungen mit Wasser findet hingegen ein vorteilhafter Anstieg der Viskosität statt. Auf die sonst übliche Verdickung mit Elektrolytsalzen kann verzichtet werden.

...

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Beispiele für geeignete Zuckertenside stellen Alkyl- und Alkenyloligoglykoside dar, bei denen es sich um bekannte Stoffe handelt, die der allgemeinen Formel (I) folgen,



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, und die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die beiden Schriften EP-A1 0301298 und WO 90/03977 verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte charakteristische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligome-

...

risierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxo-synthese anfallen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8-C_{10} ($DP = 1$ bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8-C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_9/11$ -Oxoalkohole ($DP = 1$ bis 3).

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12}/14$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide

Als weitere Zuckertenside kommen Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide der Formel (II) in Betracht,



in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[\text{Z}]$ für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H. Kelkenberg findet sich in Tens. Surf. Det. 25, 8 (1988).

Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher Fett-

...

säure-N-alkylglucamide dar, wie sie durch die Formel (III) wiedergegeben werden:



Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (III) eingesetzt, in der R^3 für Wasserstoff oder eine Amingruppe steht und R^2CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (III), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder $\text{C}_{12/14}$ -Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

Auch die Verwendung der Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide ist Gegenstand einer Vielzahl von Veröffentlichungen. Aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A1 0285768 (Hüls) ist beispielsweise ihr Einsatz als Verdickungsmittel bekannt. In der Französischen Offenlegungsschrift FR-A 1580491 (Henkel) werden wässrige Detergengemische auf Basis von Sulfaten und/

oder Sulfonaten, Niotensiden und gegebenenfalls Seifen beschrieben, die Fettsäure-N-alkylglucamide als Schaumregulatoren enthalten.

Gegenstand der Internationalen Patentanmeldungen WO 92/6153; 6156; 6157; 6158; 6159 und 6160 (Procter & Gamble) sind Mischungen von Fettsäure-N-alkylglucamiden mit anionischen Tensiden, Tensiden mit Sulfat- und/oder Sulfonatstruktur, Ethercarbonsäuren, Ethersulfaten, Methylestersulfonaten und nichtionischen Tensiden. Die Verwendung dieser Stoffe in den unterschiedlichsten Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln wird in den Internationalen Patentanmeldungen WO 92/6152; 6154; 6155; 6161; 6162; 6164; 6170; 6171 und 6172 (Procter & Gamble) beschrieben.

Fettalkoholethersulfate

Fettalkoholethersulfate ("Ethersulfate") stellen bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch SO₃- oder CSA-Sulfatierung von Fettalkoholpolyglycoethern und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden.

Im Sinne der Erfindung kommen Ethersulfate in Betracht, die der Formel (IV) folgen,



in der R⁴ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, m für Zahlen von

...

1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Mischungen, in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze. Die Ethersulfate können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingengte Homologenverteilung aufweisen.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethersulfaten auf Basis von Addukten von durchschnittlich 2 bis 3 Mol Ethylenoxid an technische C_{12/14}- bzw. C_{12/18}-Kokosfettalkoholfraktionen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

Die Komponenten (a) und (b) können im Gewichtsverhältnis 5 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2 - bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt - eingesetzt werden.

Polyolester

Unter Polyolestern sind Stoffe zu verstehen, die durch Umsetzung von Polyolen mit 2 bis 12 Hydroxylgruppen mit Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen erhalten werden.

...

Beispiele für g geeignete Polyolkomponenten sind u.a. Glycerin; Alkylenglycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol; technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%; Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylol-ethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit; Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche, mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid; Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Sorbit oder Mannit, Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glucose oder Saccharose; Amino Zucker wie beispielsweise Glucamin.

Als Fettsäurekomponenten kommen beispielsweise in Betracht: Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselininsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen.

Bei den Polyolestern handelt es sich um Voll-, vorzugsweise aber um Partialester. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden als Polyolester Ester von Partialglyceriden, Sorbitan und/oder Oligoglycerinen mit gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Typische Beispiele sind technische Laurinsäure-, Palmitinsäure-, Stearinsäu-

...

re-, Kokosfettsäuremono/diglyceride und die Sorbitan-mono-, -sesqui-, -di- und/oder -triester der genannten Fettsäuren. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bekannte Handelsprodukte.

Üblicherweise werden die Viskositätsregulatoren in Mengen von 5 bis 15, vorzugsweise 8 bis 12 Gew.-% - bezogen auf die Summe der Feststoffgehalte der Komponenten (a) und (b) - eingesetzt. Die konzentrierten Formulierungen können dabei einen Feststoffgehalt von 25 bis 50, vorzugsweise 30 bis 40 Gew.-% und die verdünnten Lösungen einen Feststoffgehalt von 10 bis 25, vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-% aufweisen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bewirkt der Zusatz von Polyolestern, vorzugsweise Partialglyceridfettsäureester und/oder Sorbitanfettsäureester in konzentrierten wässrigen Systemen, enthaltend Zuckertenside und Ethersulfate eine vorteilhaft niedrige Viskosität. Werden diese Lösungen mit Wasser verdünnt, findet hingegen gerade auch in Abwesenheit von Elektrolytsalzen ein gewünschter Aufbau der Viskosität statt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung von Polyolestern als Viskositätsregulatoren für elektrolytsalzfreie wässrige Tensidformulierungen auf Basis von Zuckertensiden und Fettalkoholethersulfaten.

Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich für die Herstellung von schäumenden Reinigungsmitteln, vorzugsweise im

Bereich der Haar- und Körperpflege. In diesen Mitteln können die Formulierungen in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 4 bis 35 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein.

Hilfs- und Zusatzstoffe

Die Haar- und Körperreinigungsmittel können Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Hierzu zählen insbesondere weitere, mit den anderen Inhaltsstoffen kompatible Tenside. Typische Beispiele sind Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Ethercarbonsäuren, Alkylamidobetaine oder Eiweißfettsäurekondensate.

Ferner können als Hilfs- und Zusatzstoffe Emulgatoren, Überfettungsmittel, weitere Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Konservierungsmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten sein.

Als Emulgatoren kommen sowohl bekannte W/O- als auch O/W-Emulgatoren wie beispielsweise gehärtetes und ethoxyliertes Ricinusöl, Polyglycerinfettsäureester oder Polyglycerinpolyricinoleate in Frage.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise Fettalkohol-ethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinyl-acetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der

...

Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen.

Beispiele

Die Viskosität verschiedener konzentrierter und verdünnter Tensidformulierungen (pH-Wert 5,5) wurde bei 25°C und einer Schergeschwindigkeit von $D = 1/s$ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Prozentangaben verstehen sich als Gew.-% (alle Formulierungen mit Wasser ad 100 Gew.-%).

Folgende Tenside und Polyolester wurden eingesetzt:

A = C_{12/16}-Kokosalkyloligoglucosid (Plantaren(R) APG 1200)

B = C_{12/14}-Kokosfettalkohol+2EO-ethersulfat-Na/Mg-Salz
(Texapon(R) NSO)

C1 = Glycerinmonolaurat (Monomuls(R) 90-L12)

C2 = Sorbitanmonolaurat (Dehymuls(R) SML)

Tabelle 1

Viskositäten von Tensidformulierungen

Bsp.-	<u>[A]</u>	<u>[B]</u>	<u>[C1]</u>	<u>[C2]</u>	<u>[NaCl]</u>	<u>Viskosität</u>
	%	%	%	%	%	mPa*s
1	22	14	4	-	-	1,6
2	22	14	-	4	-	2,5
3	9	6	2	-	-	75,6
4	9	6	-	2	-	21,2

Tabelle 1

Viskositäten von Tensidformulierungen (Forts.)

Bsp.	<u>[A]</u> %	<u>[B]</u> %	<u>[C1]</u> %	<u>[C]</u> %	<u>[NaCl]</u> %	<u>Viskosität</u> mPa*s
V1	22	14	-	-	-	62,6
V2	9	6	2	-	1	0,3
V3	9	6	2	-	2	0,2
V4	9	6	2	-	3	0,1
V5	9	6	-	2	1	0,4
V6	9	6	-	2	2	0,2
V7	9	6	-	2	3	0,1

Die Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen, daß konzentrierte Mischungen von Alkyloligoglucosiden und Alkylethersulfaten durch den Zusatz von Polyolestern niedrigviskos sind, während die gleichen verdünnten Lösungen eine vorteilhaft hohe Viskosität aufweisen. Der Zusatz von Elektrolytsalzen als Verdicker bewirkt überraschenderweise einen Zusammenbruch der Viskosität.

Patentansprüche

1. Elektrolytsalzfreie wäßrige Tensidformulierungen, enthaltend
 - (a) Zuckertenside,
 - (b) Fettalkoholethersulfate und
 - (c) Polyolester.
2. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen, elektrolytsalzfreien, hochkonzentriert niedrigviskosen und in verdünnter Form hochviskosen Tensidformulierungen enthaltend Zuckertenside und Fettalkoholethersulfate, dadurch gekennzeichnet, daß man ihnen Polyolester als Viskositätsregulatoren zusetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I) einsetzt,



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamid der Formel (II) einsetzt,



in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[Z]$ für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettalkoholethersulfate der Formel (IV) einsetzt,



in der R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, m für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten (a) und (b) im Gewichtsverhältnis 5 : 1 bis 1 : 5 - bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt - einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Viskositätsregulatoren (Komponente c) Ester von Partialglyceriden, Sorbitan und/oder Oligo-

...

glycerinen mit gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen einsetzt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Viskositätsregulatoren in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% - bezogen auf die Summe der Feststoffgehalte der Komponenten (a) und (b) - einsetzt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die konzentrierten Formulierungen einen Feststoffgehalt von 25 bis 50 Gew.-% und die verdünnten Lösungen einen Feststoffgehalt von 10 bis 25 Gew.-% aufweisen.
10. Verwendung von Polyolestern als Viskositätsregulatoren für elektrolytsalzfreie wäßrige Tensidformulierungen auf Basis von Zuckertensiden und Fettalkoholethersulfaten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 95/05140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,41 21 612 (HENKEL KGAA) 7 January 1993 cited in the application see the whole document ---	1-10
A	DE,A,41 39 935 (-) 9 June 1993 cited in the application see the whole document ---	1-10
A	EP,A,0 490 041 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 17 June 1992 cited in the application see the whole document ---	1-10
A	EP,A,0 070 074 (PROCTER & GAMBLE) 19 January 1983 cited in the application see claims ---	1-10
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 April 1996

Date of mailing of the international search report

10.05.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Sánchez García, J.M.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/EP 95/05140

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,93 08250 (HENKEL KGAA) 29 April 1993 see claims	1-10

A	WO,A,94 10975 (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 26 May 1994 see claims	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/EP 95/05140

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4121612	07-01-93	AT-T- 131521 DE-D- 59204699 WO-A- 9300417 EP-A- 0592475 JP-T- 6508651	15-12-95 25-01-96 07-01-93 20-04-94 29-09-94
DE-A-4139935	09-06-93	JP-A- 5201853	10-08-93
EP-A-0490041	17-06-92	DE-A- 4039229	11-06-92
EP-A-0070074	19-01-83	AU-B- 556758 AU-B- 8591482 CA-A- 1180973 DE-A- 3278670 EP-A,B 0070075 EP-A,B 0070076 EP-A,B 0070077 JP-B- 3007718 JP-A- 58104625 US-A- 4565647 US-A- 4663069	20-11-86 19-01-84 15-01-85 21-07-88 19-01-83 19-01-83 19-01-83 04-02-91 22-06-83 21-01-86 05-05-87
WO-A-9308250	29-04-93	DE-A- 4134077 AT-T- 127151 DE-D- 59203492 EP-A- 0608285 JP-T- 7500135	22-04-93 15-09-95 05-10-95 03-08-94 05-01-95
WO-A-9410975	26-05-94	AU-B- 5420894 CA-A- 2148944 EP-A- 0668754 US-A- 5393450 ZA-A- 9308356	08-06-94 26-05-94 30-08-95 28-02-95 09-05-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/05140

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A61K7/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,41 21 612 (HENKEL KGAA) 7.Januar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-10
A	DE,A,41 39 935 (-) 9.Juni 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-10
A	EP,A,0 490 041 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 17.Juni 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-10
A	EP,A,0 070 074 (PROCTER & GAMBLE) 19.Januar 1983 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1-10
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23.April 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10.05.96

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Sánchez García, J.M.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/05140

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,93 08250 (HENKEL KGAA) 29.April 1993 siehe Ansprüche ---	1-10
A	WO,A,94 10975 (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 26.Mai 1994 siehe Ansprüche -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/05140

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4121612	07-01-93	AT-T- 131521	15-12-95
		DE-D- 59204699	25-01-96
		WO-A- 9300417	07-01-93
		EP-A- 0592475	20-04-94
		JP-T- 6508651	29-09-94
DE-A-4139935	09-06-93	JP-A- 5201853	10-08-93
EP-A-0490041	17-06-92	DE-A- 4039229	11-06-92
EP-A-0070074	19-01-83	AU-B- 556758	20-11-86
		AU-B- 8591482	19-01-84
		CA-A- 1180973	15-01-85
		DE-A- 3278670	21-07-88
		EP-A,B 0070075	19-01-83
		EP-A,B 0070076	19-01-83
		EP-A,B 0070077	19-01-83
		JP-B- 3007718	04-02-91
		JP-A- 58104625	22-06-83
		US-A- 4565647	21-01-86
		US-A- 4663069	05-05-87
WO-A-9308250	29-04-93	DE-A- 4134077	22-04-93
		AT-T- 127151	15-09-95
		DE-D- 59203492	05-10-95
		EP-A- 0608285	03-08-94
		JP-T- 7500135	05-01-95
WO-A-9410975	26-05-94	AU-B- 5420894	08-06-94
		CA-A- 2148944	26-05-94
		EP-A- 0668754	30-08-95
		US-A- 5393450	28-02-95
		ZA-A- 9308356	09-05-95